NOTICE

SUR LE

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

1

M V AUCER

MARIETEUR DE LABORATOIRE DE SECRESCRES ET DE TRAVAUX PRATIQUES DE CRIVEE GÉNÉRALE.

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C1, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ECOLE POLYFECHNIQUE

Qual des Grands-Augustins, 55

1928



NOTICE

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

M. V. AUGER

TRAVAUX ET RECHERCHES

EXÉCUTÉS DEPUIS 1908

Maître de Conférences de Chimie minérale, chargé du cours de Chimie analytique, mon activité scientifique s'est portée plus spécialement sur ces matières.

Appelé en 1922 à diriger le Laboratoire de recherches et travaux pratiques de Chimie générale, j'ai pu aider de mes conseils et par ma collaboration effective, les débutants dans les travaux de recherches.

Dans ces dernières années sont sortis de mon laboratoire deux thèses et quatre diplômes d'Études supérieures. Je dirige actuellement les travaux de neut chimistes, dont cinq préparent des diplômes d'études et quatre travaillent en vue de l'obtention de thèses de doctorat.

CHIMIE GÉNÉRALE

Drux essais de remplacement de la théorie des ions par une hypothese basée sur l'atte moléculaire de l'eau (Compter rendus, 1954), 1.78, p. 53o). — Dans cette note je fais la critique de deux notes parues aux Compter rendur dans l'une ou suppossit que l'état des sels dans l'eau est régi par des équilibres entre excré des molécules d'era plas ou moins condensée; dans l'avaire, on admettat une dissociation de l'esu suivent : Il! :0 et II. OH qui se comporteraient comme dans formes travoluses de III 0.

l'ai démontré que ni l'une ni l'autre de ces hypothèses n'était soutenable; dans la première la loi d'action de masses ne peut être appliquée; et dans la seconde il faudrait admettre l'existence de tautomères non réversibles, ce qui est contre la définition même des tautomères.

CHIMIE ORGANIOUE

le n'ai publié que trois notes, dont la plus importante est une étude des telhers phosphoriques acides du gaiacol. Un produit pharmaceutique d'origine allemande, l'ean fluoroformée, que J'ai eu oceasion d'analyser, m'a permis de montrer que les procédés de fabrication brevetes par les fabricants de ce produit ne pouvaient nullement fournir du fluoroformir du fluoroformir.

Enfin j'ai rectifié une note parue au sujet de la sulfonation de l'acide benzoique, en montrant que le calalyseur recommandé comme dirigeant le groupe sulfoné en ortho du carboxyle était sans action dans ce sens.

CHIMIE ANALYTIQUE

Je n'analyseras, de mes 15 notes de chimie analytique publiées, que celles qui me semblent présenter de l'intérêt au point de vue de l'originalité.

Dosage des sulfates, par réduction en SH' sous l'influence de l'acide iodhydrique en solution phosphorique, et oxydation du SH' par une liqueur d'iode.

Dans ce travail, exécuté en collaboration avec M. Gabillon, nous montrons que tous les sulfates, sauf celui du baryum, sont complètement réduits dans des conditions expérimentales faciles à réaliser, permettant d'effectuer en a heures un dosage de sulfate.

Dosages de l'ammoniaque et les sels anunoniacaux :

1. A l'occasion d'une discussion sur le dosage de l'ammoniaque par pesée du chlorure d'ammonium, j'ai prouvé que ce sel se dissociait déjà à l'étuve à 50° et que la perte à 100° était déjà notable après une heure, en opérant en vase plat.

2. L'ammoniaque, base faible en solution aqueuse, subit en solution aleoique un tel recul d'iosiastien qu'elle ne rouit; plus la phatiène; il suffit done, pour doser un sel ammoniacal neutre en solution aqueuse, d'ajouter la quantité nécessire d'alcool méthylique ou éthylique, pais d'effectuer le titrage de l'acide du sel amoyen de soude.

3. Plus tard, J'ai trouvé mieux et montré qu'on jouvait doser les sels ammoniacaux en solution aqueuse en employant un indicateur qui o'est autre que le mereuri-iodure de potassium, base de la liqueur de Nessler, dont la réaction sur NII "aipparait que lorsque, tout le NII" étant déplacé par la soude, l'alcali est versé en exche.

Les sels d'uranyle ont attiré mon attention et j'ai indiqué deux dosages d'uranium; l'un par oxydation des sels uraneux, permettant d'ellectuer le dosage même en présence de fer et de titane; l'autre dans lequel le sel uraneux est précipité au moyen du cupferron.

Ce procédé permet une séparation rigoureuse de l'uranium dans bien des cas où les méthodes habituelles sont pénibles et incertaines. Donge du utane. — Une grande incertitude règnait sur la stabilité et la solubilité des titanates de sodium et de potassium : d'une part les analystes les tenaient pour insolubles dans l'eau, d'autre part certains industriels proposaient d'utiliser leur solubilité nour sénarer le titane du fer.

L'ai montre que les brevets pris par ces derniers étaient sans valeur, et que, si les sels de potassium présentaient une solubilité assez notable pour gêner en analyse, ceux de sodium étaient à peu près insolubles dans des conditions faciles à réaliser.

sch de conferenc. — Le sel d'ammonium de la phésylnitrosohyrioxylamine (cumpleron) est de plant en plan utilise pour la séparation des sels netalliques (cumpleron) est de plant en plan utilise pour la séparation des sels netalliques dont certains précipient complétement dans des solutions d'une settité plus dont certains précipient complétement dans des solutions d'une settité plus deux notes publices en collaboration, jui fourni les rensejeuments tentre d'amménide des subs de ce textifie. Dans deux notes publices en collaboration, jui fourni les rensejeuments de conscient de la conference de la collaboration de la col

CHIMIE MINÉBALE

Composés de l'étain.

Inlagiones sanaiques micro. — Ce travil fait suite à culti que j'in exécuté en 1958 aux les dévies mixet inhaloguées du métance. On avait décrit comme représentant des individualités chinaques, les composés stanaiques mixtes SARPt, S

Iodostannater alcalins. — Les chloro- et les bromo-stannates sont bien connus, mais il avait été impossible jusqu'ici d'obtenir les iodos-tannates; c'est qu'on avait essayé de les préparer sous forme de sels de NH*, K ou Na qui, en effet, sont instables. Nous avoas pu, en nous adressant a Rb, Gs et à des bases organiques telles que le tétraméthylarsonium, obtenir, sous forme d'octaidres noins; les sels du type Sal PB. Nous avoas même préparé des cristaux mixtes de SaBr (MIT) fortement colorès en grenat par une petite quantité de l'iodure rendu stable par isomorphisme de no commun avec M.T. Karantassia.

Iodotamaies. — L'odorre stanneux forme sans difficultés des iodotamaies vave K et NI! : nous avons prépar ceux de G., Rib et de diverses lassas organiques, analogues è ceux qui ont déjà été décrits, mais en outre nous avons protes ioder des complexes d'un types neuveus, fournis par Cec et Bl. Aforç aire isoler des complexes d'un types neuveus, fournis par Cec et Bl. Aforç aire iodotamaites décrits possident la formale Sal' M. les nouveaux sont du type SoTP N en commun avec N. T. Karantassis.

Composte du manganère. — L'étude du vert de manganère m'avait conduit à dedouverte u'une mouvelle classe de sels de manganères, les mangan-manganates, dont les représentants alcalino-terreux, faciles à obtenir, furent déroits, ne collaboration avec M. M. Billy. En proje le chimistre allemand Sealor des voits des sels alcalins du même type, et crut avoir découvert un nouveau groupe salin qu'il nomans, comme je l'avais dély fait, mangani-manganates.

Après avoir rétabil les faits, J'ai décrit le mangani-manganate de sodium que Sackur n'avait pu isoler et dont la préparation est fort déliente, et j'ai profité de cette occasion pour faire l'étude du manganate des odium, qui n'avait pas encore été décrite, et dont j'ai montré l'analogie étroite avec le sulfate de sodium avec lequei il forme des mélanges isomorphes.

Je poursuis actuellement l'étude du manganèse dans les composés où il apparait avec la valence 4 et 1 ai déjà obtenu de beaux sels complexes de phosphate et d'arséniate de manganèse et d'ammonium : il est probable que les sels des métaux alealins pourront être préparés de même.

Recherches sur l'uranium :

- Après avoir étudié un mode de dosage titrimétrique de l'uranium par réduction des sels d'uranyle, j'ai pu isoler des sels complexes formes par ce métal lorsqu'il a été amené à l'état trivalent : il forme alors des sulfates appartenant au type U(SO') Me, Me présentant un métal alcalin.
- Les oxysulfures d'uranium et d'un métal alcalin ou alcalino-terreux sont connus depuis fort longtemps, et ont été décrits sous le nom de ronge et d'orangé d'unique. La formule de ces composés n'était pas établie, ou plutôt elle était d'unsse, car Kohlschûter les considérait comme des polysulfures d'uranium

quadravalent. Fat d'abord montré que l'urantum était resté hexavalent dans ces sels, et plus tard, en collaboration avec M. Longinescu, nous avons donné les analyses complètes des sels d'ammonium, de potassium et de baryum.

Synthère de l'azurie. — Ce carbonate de cuivre est préparé industriellement a l'étranger par un precédé tens secret. I'n istudié les modres de frontation du hybrochembante de cuivre, par vois humide, et ca fissais vuire la conomise ton en gaz carbonique. Si l'on précipie une selection coivrique par un arricnate alcalin, le compos de quis efernes est du type malachies, et CO ve degage, on suc clos Il peut attaindre la pression de plus est par la composition de l'active mains procipit, d'aditionné d'une quantité asser considérale l'arrire absorbe lentement. CO et se transferac en ararites ce changement a lieu répidement sons pression de CO de 5 à 100°, mais il se produit unes hise que plus lentement, à la pression ordinaire, et même sons une pression réduite de l'earle de quelques millimétres de mercue. Notous so contre per l'adition d'une faible quantité d'azurite ne suffit pas pour provoquer exte transformation, et une les pression sortinaire au la bort de qualeure sour.

Composit indurer-soufter. — L'Iodoforma mis en solution dais CSI 'avec un excèss de souffe formit de leaux cristant du composé d'ult.", 44. É. Sutretioures donnett naissance à des produits analogues, et fai successivement soluten des composées avec ET: CT, PAS, 185, PS, PT, PT, et enfil PSis (100), said fe dernier, continuant la molécula de souffe S' autant de fais qu'il y à de d'is Somme si et oi fourte stat de fraise d'isse de l'activité de la de 168 chame si et oi fourte stat de fraise l'activité d'isse un resultant de 168 chame si et oi fourte stat de formais l'ése; l'a Refig un resultant puis la molécule S' est fiche pri Folice et no par la bronne.

Composir carygénér de l'iode. — On sait que l'eau oxygénée, en solution acide, oxyde les iodures en libérant de l'iode; Jái observé que, dans certaines conditions, cette réaction pouvait aller plus loin, et que l'iode 3 oxydait pour former de l'acide iodique; c'est le cas lorsque les deux réactifs sont en présence d'une truce d'ion Cl' ou Br- qui jouent le riole de catalyseur.

L'étude de cette réaction a montré qu'elle est réversible, l'acide iodique pouvant être à son tour détruit par H*O* en fournissant de l'iode par une réaction couplée.

On admettait que l'acide periodique est détruit par H°O° avec formation d'iode; j'ai constaté qu'il n'en était rien, et que dans des conditions convenables il fournit tout d'abord de l'acide iodique suivant

 $IO^{4}II + II^{4}O^{2} \rightarrow IO^{6}II + II^{4}O + O^{4}$.

Ce n'est que plus tard que la réaction étudiée précédemment intervient pour védoire l'acide jodique ainsi formé.

Ayant da, pour ce travail, étudier les équilibres des iodates et des iodures dans des solutions de plf voisin de 7, mon attention s'est dirigée sur les hypoiodites et j'ai du constater que Lunge avait fait une crreur singulière dans son
étude sur l'hypo-iodite de calcium auquel il attribue, contre toute vraisemblance, une stabilité considérable.

l'ai pu montrer que l'erreur était due à l'emploi d'un réactif colorant, l'acide indigosulfonique, qu'il croyait stable en solution alcaline et détruit par l'hypo-iodite, alors que la présence seule de l'alcali suffit pour scinder sa molécule.

Recherches sur le vanadium.

1. Formation et décomposition des nobations prevanadiques. — Le point de départ fut une remaçure relutire à la décomposition sponsancé des solutions persunadiques obtences par addition d'eau oxygénée à une solution vanadique plus ou moins acide. Lorsque tout le prexyde s'est décomposts, soit à la templetute ordinance, soit au bain-ameir, ou constate que le système n'est par revenu à son point de départ et qu'une certaine quantité de vanadium a été réduite en sel hyporranalique.

Tai montré que cette réduction était étroitement liée à la concentration des ions l'et que, nulle ou à peine sensible aux environs de la neutralité, elle acquierait une telle importance en présence d'accides forts concentrés, qu'on pouvait alors considérer comme quantitatif le passage du vanadium à l'état unadrivalent.

Fit rapproche ces réactions de celles qu'en observe avre les solutions chromiques acides, additionnées d'eau oxygénée. Il a été démontre en effet, qu'en solution peu acide, l'acide perchromique se scinduit en un meltage d'acide chromique et de sel de chrome trivalent; toutolos le comparaison entre les deux métaux ne peut tre poussée plus lois, car les sela de chromen sont light récoydes par Iff-0° en solution acide, tandis que les sels hyporanaliques four-misses de l'àcide permadique.

 hypovanadique; ce fait avat deja etc observe par les auglystes qui l'attribuace a l'action des poussières de l'air. Yai montré qu'il s'agissait d'une vériable décomposition avec départ d'oxygéne, et que, d'autre part, une solution hypovanadique s'oxyde, au voisinage de l'ébullition, aux dépens de l'acide sulfurique, en fournissant du sulfate yanadique pendant que 50 vs dégage.

Suivant la composition du gaz qui est en contact avec la solution vanadosulfurique, les rapports de V^{VV+} et V^{V+} varient considérablement. On a donc à considérer dans ce milieu sulfurique les réactions

 $V^{V+} + SO^z \rightleftharpoons V^{VV+} + SO^z$ et $V^{VV+} + O^z \rightleftharpoons V^{V+}$;

dans l'ensemble

(V*+ et V*+) + 2SO2 + O2→ 2SO2.

Nous avons ainsi la elef du processus catalytique d'une réaction récemment utilisée dans l'industrie pour la fabrication de l'anhydride sulfurique par $SO^2 + O^2$ passant sur une masse poreuse contenant de l'acide vanadique.

Composé intermédiaire entre V^{v-} et V^{v-}. — Au cours du précèdent travail j'ai observé un phénomène qui se produit pendant la réduction des solutions sulfuriques de V²O^{*}, et qui avait jusqu'ici échappé aux chimistes.

La solution orangée de sulface vanadique, incomplétement reduite, proud une coleration bleu indige, qui vir au bleu pur, lorgue la réduction est terminée. En collaboration avec M. Eichner, nous avons cherché, sans y parveuir, à loice le sel formée deura l'Impossibilité d'incle la substance bleu indige, nous avons du nous contenter d'une étails spectroscopique, et le spectre d'absorption nous a montré que la maitre colorie était unte différent de videoprés nous a montré que la maitre colorie était unte différent de possible la valence é, ; ce qui correspond à un set formé de deux ammes de V, por l'unior d'un sulface hypoxadique.

SERVICES RENDUS PENDANT LA GUERRE

Chimiste à l'Office des Produits chimiques et pharmaceutiques et rapporteur de la Commission des Matières colorantes.

Secrétaire de la Sous-Section chimique de la Section technique de l'Artillerie. Chargé, à ce titre, de mission en Angleterre (avec MM. Marqueyrol et Marquis).

Charge, a ce ture, de mission en Angueerre (ave. an. sanque) rot en charge. Visites d'études et rapport sur les fabrications des usines de Chance et Hunt (Oldbury près Birmingham); Queensferry (près Chester); Brunner et Mond (Sandbach); Gretna, usine de l'État.

Membre de la Commission de Perfectionnement des Fabrications de la Poudrerie du Bouchet.

Explosifs. — Installation de la fabrication du dinitrophénol au moyen du chlorobenzène à l'usine allemande de Merck (Montereau) exploitée, pendant la guerre, par la Société « L'Air liquide ».

Le chlorobenzène a été préparé par une méthode brevetée par moi, en 1915, et dont j'ai donné la jouissance gratuite à la Société « L'Air liquide ».

Le dinitrophénol est encore préparé actuellement par la méthode que j'ai installée.

Indigo. — Les tocks allemands en France de ce colorat si nicessaire à Farmée, syant et projetement épuise. Filtendance s'étessa à Poffice des Produits chiniques et placmaceutiques pour remettre en marche sa fabrication. Le scied monochlorectique faissi délach. Nous Farons fait fabriquer par le maisson Camus et Duchemin, au moyen d'un procédé découvert par M. a. Belai et mice 180, accessais et les indicators ferres flouring sinciensement par nouve un 1915, et la fabrication de cet acide fat continuée par notre méthode pendant toute la durée de la gourre.

COMPLÉMENT A LA LISTE DES PUBLICATIONS

- 1908. 34. Sur les éthers phosphoriques acides du gaincol (en commun avec M. P. Duren (Comptes rendus, t. 136, p. 1151).
 - Sur l'eau fluoroformée (Bull Sov. Chim., t. 3, p. 755 et 1155).
- 1909. 56. Sur les composés stanniques halogènes mixtes (Compter rendus, t. 149, p. 850;
 Bull. Soc. Chim., t. 7, p. 490).
- 1910. 57. Sur les mangani-manganates alcalins (Comptex rendux, t. 150, p. 470; Bulli-Soc. Chim., t. 7, p. 1009).
 - Sur le mangani-manganate de sodium (Bull. Soc. Chim., t. 7, p. 259).
 Sur le manganate de sodium et ses hydrates (Comptes rendus, t. 151, p. 69;
 Bull. Soc. Chim., t. 7, p. 819).
- Soc. Chim., t. 9, p. 1050.
 Oxydation de l'iode par l'eau oxygénée (Comptes rendus, t. 152, p. 712; Bull. Soc. Chim., t. 9, p. 1050).
 Oxydation de Pacide indivedrique par l'eau oxygénée en présence d'acide
 - Oxydation de l'acade nodhydraque par l'eau oxygenee en presence d'acade , chlorhydrique ou d'acide bromhydrique (Ball. Soc. Chim., t. 9, p. (69). 80. Nouveau procédé de dosser de l'acide suffurieue et des suffates en commun
 - nvec M. Gabillon (Compter rendus, t. 152, p. 141; Bull. Soc. Chim., t. 11, p. 38).

 61. Action de l'esu oxygénée pour les composés oxygénés de l'iode (Comptes rendus,
- I. 153, p. 1005; Bull. Soc. Chim., I. 11, p. 634).
 1912. 62. Sur le dosage de l'iode dans les jodures et en particulier dans les soudes de
- varochs (Bull. Soc. Chim., t. 11, p. 615).

 63. Sur les composés oxygenés de l'iode (Bull. Soc. Chim., t. 11, p. 242).
 - Sur les periodates alcalins (Comptes rendus, t. 154, p. 1699; Bull. Soc. Chim., t. 11, p. 731).
 - Sur la stabilité des hypoiodites (Comptes rendus, t. 154, p. 1806; Bull. Sor. Chim., t. 11, p. 728).
 - Sur un nouveau dosage volumétrique de l'uranium (Comptes rendus, t. 155, p. 647; Bull. Soc. Chim, t. 11, p. 900).
 - 66. Dosage du manganèse (Bull Soc. Chim., t. 11, p. 901).
 - 67. Sels de l'uranium trivalent (Bull. Soc. Chim., t. 11, p. 629).

- Sur les carbonates basiques de cuivre (Comptes rendus, t. 188, p. 944; Bull. Soc. Chim., t. 15, p. 545, 500, 757).
 Sur un ferri-carbonate d'ammonium [Bull. Soc. Chim., t. 13, p. 775).
- 1915. 70. Sur les iodures-soufre (Bull. Soc. Chim., t. 17, p. 81).
- 1917, 71. Détermination du titre des solutions d'acide chlorhydrique par pesée du chlorure d'ammonium (Bull. Soc. Chim., t. 23, p. 170).
 - Sur l'état de l'ammonisque en solution alcoolique (Bull. Soc. Chim., t. 23, p. 276).
 - Sur le dosage des solutions d'acide chlorhydrique et d'ammoniaque par pesée du set ammoniac et sur la volstifisation de ce sel à diverses températures (Bull. Soc. Chim., 1, 23, p. 467-).
- 1919. 74. Sur le ronge d'uranium (Bull. Soc. Chim., t. 25, p. 351).
- 1920. 75. Précipitation de l'uranium quadrivalent au moyen du cupferron (Bull. Soc. Chim., t. 27, p. 632 et 66½).
 - 76. Ouelques sels du cupferron (Comptes renduz, 1, 170, p. 995).
- 1921. 77. Sur les équilibres du vanadium tétra et pentavalent en solution sulfurique (Comptes rendus, t. 173, p. 3e6).
 - 78. Sur l'acide pervanadique (Comptex rendux, t. 179, p. 1355).
 - Sur la sulfonation de l'acide heanolque et de la pyrocatéchine en présence d'iode (en commun avec M²⁰ M. Vaxy) (Comptes rendus, 1, 173, p. 23a).
- 1923. 89. Solubilité des titanates alcalins dans les alcalis et leurs carbonates. Oxychlorure de titane cristallisé (Comptes rendez, t. 177, p. 1201).
- 1925. 81. Réduction de l'acide arsénique en présence de l'acide vanadique, par le gaz sulfureux (en commun avec № L. Oppor) (Comptes rendus, t. 178, p. 213).
 - Essais de remplacement de la théorie des ions par une hypothèse basée sur l'état moléculaire de l'eau (Comptes rendés, t. 178, p. 33o.
 - Entrainement du cobalt et du nickel par le sulfure stannique. Détermination colorimétrique du cobalt (Compter readus, 1, 178, p. 710).
 - 85. Mercuri-oxylodures alcalins (Bull. Soc. Chim., t. 35, p. 842).
 - 85. Titrimétrie des sels d'ammonium (Comptes rendus, t. 178, p. 1081).
 - Sur un acétate basique de zinc analogue à l'acétate de glucinium (en commun avec M¹¹ L. Rosso) (Compten-renduz, t. 178, p. 1546; Bull. Soc. Chim., t. 36, p. 1611).
- 1925. 87. Sur le dosage de l'antimoine (Chemiker Zeitung, t. 49, p. 355; Ann. Chim. analyt. appl., 2º série, t. 7, p. 100).

- 1925. 88. Sels de cupferron (en commun avec M^{iso} Ch. Casean et L. Laroatabe) (Comptes rendus, t. 180, p. 376).
 89. Sur un souveau tyre de borates alcalins: les neutaborates (Comptes rendus)
 - Sur un nouveau type de norates aicanns: les pentanorates (Comptes renduz, t. 180, p. 160).
 Stanniiodures complexes (en commun avec M. T. Keraytassis) (Comptes
- 1926, 91. Sels complexes des iodures de rubidium et de cusium avec l'iodure stameux
- (en commun avec M. T. Karantassis) (Comptes rendus, t. 181, p. 665).

 92. Sulfares rouges et orangés de l'uranium (en commun avec M. G.-N. Longinesse)
 (Comptes rendus, t. 182, p. 470).
 - 93. Sur un nouveau phosphate de sodium (Bull. Soc. Chim., t. 39, p. 978).
- 1927. 95. Sur un composé de vanadium intermédiaire entre V^v et V^v (en commun avec M. Ekenes) (Comptes rendus, t. 183, p. 208).

PUBLICATIONS.

- 1915. Rapport général sur l'industrie des matières colorantes, publié par l'Office des Produits chimiques et pharmaceutiques.
- 1916. L'industrie des matières colorantes; son avenir. Conférence publiée par l'Association française pour l'avancement des sciences.
- 1921. Sur l'emploi des indicateurs colorés en acidimétrie et en alcalimètrie (Bull. Soc. Chim., 11 mars et 8 avril 1921).
- 1922. Principes de Chimie analytique (Colin, éditeur).

rendus, t. 180, p. 1845).

TITRES

- 1908. Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Paris.
- 1922. Directeur du Laboratoire de Recherches et de travaux pratiques de Chimie générale.
- 1922. Professeur S. C. à la Faculté des Sciences de Paris.
- 1923. Chevalier de la Légion d'Honneur.
- 1927. Membre de la Commission supérieure des Poudres et Explosifs de Guerre.